

Експериментальне дослідження впливу наночастинок Al_2O_3 на калоричні властивості теплоносіїв на основі пропіленгліколю

**І. В. Мотовий, С. В. Артеменко, О. Я. Хлісва, В. П. Желєзний,
Ю. В. Семенюк, О. А. Паскаль**

Нанофлюїди є перспективними теплоносіями, застосування яких сприяє підвищенню загальної ефективності енергетичних систем. Основною перешкодою на шляху практичного застосування нанотеплоносіїв на основі водних розчинів пропіленгліколю є відсутність точних даних з їхніх теплофізичних властивостей. В роботі виконано експериментальне дослідження (методом адіабатної калориметрії) теплоємності та параметрів фазових перетворень тверда фаза – рідина пропіленгліколю та теплоносія на основі водного розчину пропіленгліколю. Виконано експериментальне дослідження теплоємності рідкої фази теплоносія на основі водного розчину пропіленгліколю з домішками наночастинок Al_2O_3 (до 2,01 мас. %) в інтервалі температур 235...338 K та пропіленгліколю з домішками наночастинок Al_2O_3 (1,03 мас. %) у інтервалі температур 268...335 K.

Виконано зіставлення температурної залежності ефективної теплоємності теплоносіїв зі зміною їхньої внутрішньої структури. Показано, що додавання води до пропіленгліколю збільшує температуру і теплоту фазового переходу тверда фаза – рідина (теплота фазового переходу пропіленгліколю складає $37,85 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, теплоносія пропіленгліколь/вода (54/46 мас. %) – $77,97 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$). Показано, що домішки наночастинок Al_2O_3 , як в пропіленгліколі, так і в теплоносії на основі водного розчину пропіленгліколю, сприяють зменшенню теплоємності рідини. Теплоємність зменшується приблизно пропорційно зростанню концентрації наночастинок. Ефект зменшення теплоємності проявляється у більшій мірі при високих температурах (на 3,9 % при 265 K та на 5,0 % при 325 K для нанотеплоносія з концентрацією наночастинок Al_2O_3 2,01 мас. %).

Отримані результати покращать якість проектування теплообмінного обладнання з застосуванням нанотеплоносіїв. Результати є корисними для розробки методів прогнозування питомої теплоємності нанофлюїдів

Ключові слова: теплоносії, пропіленгліколь, наночастинок, калоричні властивості, теплоємність, фазовий перехід, температура плавлення, адіабатний калориметр

1. Вступ

В даний час нанофлюїди вважаються перспективними теплоносіями для застосування у теплообмінному обладнанні в різних областях, таких як холодильні системи, сонячні енергетичні системи, системи перетворення енергії тощо. Численні експериментальні дослідження показали, що наявність наночастинок може призвести до підвищення теплопровідності та інтенсифікації теплопередачі [1–11]. Отже, впровадження в практику нового покоління теплоносіїв є досить перспективним та

сприятиме зниженню масогабаритних параметрів теплообмінного обладнання та підвищенню ефективності усієї енергетичної системи.

В даний час широке застосування в якості теплоносіїв знайшли розчини пропіленгліколю та води через їх достатньо низьку температуру замерзання та нетоксичність. Але недоліком таких теплоносіїв є їх висока в'язкість [12]. Використання наночастинок для підвищення теплопровідності водних розчинів пропіленгліколю сприяє додатковому підвищенню в'язкості нанотеплоносія. Для компенсації негативного впливу наночастинок на в'язкість теплоносіїв можна включати до їх складу етанол [13, 14].

Таким чином, можна констатувати, що нове покоління нанотеплоносіїв комбінованого складу, що містять наночастинки та добавки для зниження в'язкості, є досить перспективним для впровадження в сучасну промисловість. Але основною перепорою на шляху їх практичного застосування є відсутність точних даних з теплофізичних властивостей.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

В оглядових роботах [1, 2] показано перспективи застосування нанофлюїдів для підвищення коефіцієнта тепловіддачі в різноманітному теплообмінному обладнанні. Але зазвичай в якості базових рідин розглядається вода, іноді мастила та етиленгліколь [1, 2]. Опубліковано декілька робіт, в яких показано перспективи покращення коефіцієнта тепловіддачі при течії водних розчинів пропіленгліколю з наночастинками [3–5]. Так, в роботі [3] показано покращення конвективного коефіцієнта тепловіддачі до 15,3 % при вмісті 0,75 мас. % графенових наночастинок в розчині пропіленгліколь/вода (30/70 мас. %). В експериментальному дослідженні [4] були отримані та проаналізовані теплофізичні властивості нанофлюїду на основі водного розчину пропіленгліколю з наночастинками піску (SiO_2) для застосування в сонячних колекторах. Показано, що застосування нанофлюїду пропіленгліколь/вода/ SiO_2 (2 об. %) сприяє покращенню теплопередачі та абсорбції сонячної енергії на 16,5 %. У дослідженні [5] було показано, що присутність як 0,53 мас. %, так і 1,03 мас. % наночастинок Al_2O_3 у водному розчині пропіленгліколю сприяє підвищенню конвективного числа Нусельта (приблизно на 25 % та 20 %, відповідно, у порівнянні з базовою речовиною). Але недоліком роботи [3] є те, що теплофізичні властивості, у тому числі теплоємність, не вимірювалися експериментально, а в роботах [4, 5] наводяться тільки деякі теплофізичні властивості, отримані в експерименті. Але в роботі [6] показано, що саме при наявності якісних експериментальних даних як з коефіцієнтів тепловіддачі, так й з теплофізичних властивостей нанофлюїду, можна робити обґрунтовані висновки про доцільність його застосування у якості теплоносія.

В огляді [1] показано, що робіт, які присвячені експериментальному дослідженню теплоємності, незрівнянно мало, у порівнянні з дослідженнями теплопровідності та в'язкості. Але відзначається перспективність використання добавок наночастинок до теплоносіїв на основі пропіленгліколю.

В огляді [7], який присвячений виключно аналізу досліджень теплоємності нанофлюїдів, немає жодної роботи, в якій розглядається теплоємність нанофлюїдів на основі пропіленгліколю та його водних розчинів.

У статті [8] надані експериментальні дослідження в'язкості, електропровідності та теплопровідності нанофлюїдів на основі етиленгліколю та пропіленгліколю з β -SiC наночастинками. Але в роботі не приділено уваги дослідженню теплоємності, хоча ця властивість є важливою для моделювання коефіцієнта тепловіддачі при течії досліджуваного теплоносія.

В огляді [2] наведено інформацію про роботи, в яких експериментально досліджувалися в'язкість і теплопровідність нанофлюїдів на основі водних розчинів пропіленгліколю. Відзначається, що дослідженню теплоємності не приділяється достатньо уваги та пропонується розраховувати її за адитивністю, що суперечить власному досвіду моделювання теплоємності [9].

У статті [10] представлені експериментальні дані з питомої теплоємності для п'яти різних нанофлюїдів, що містять наночастинки Al_2O_3 , ZnO , CuO , TiO_2 та SiO_2 , які було дисперговано у базовій рідині пропіленгліколь/вода (60/40 мас. %). Було показано, що питома теплоємність не є однозначною функцією об'ємної концентрації наночастинок. Питома теплоємність нанофлюїду, що містив 2 мас. % наночастинок Al_2O_3 , знизилася приблизно на 27 % при 243 К і приблизно на 19 % при 363 К порівняно з теплоємністю основної рідини. При цьому було зафіксовано незначне зменшення питомої теплоємності при збільшенні концентрації наночастинок від 0,5 до 2 мас.%, та суттєве зменшення в інтервалі концентрацій від 0 до 0,5 мас. %. Отримані результати виглядають досить нелогічно і суперечать даним [7, 9], де показана що теплоємність нанофлюїдів на основі води та органічних речовин зменшується пропорційно збільшенню концентрації наночастинок у них, а також наведене фізичне обґрунтування такого тренду.

У роботі [11] були створені та досліджені гібридні нанофлюїди, що містять наночастинки ZnO та інкапсульований парафін у водному розчині пропіленгліколю. Було показано, що присутність парафіну (інтервал концентрацій 4–16 мас. %) та наночастинок ZnO (інтервал концентрацій 0–2 об. %) може призвести до збільшення питомої теплоємності щонайбільше до 18,7 % порівняно з теплоємністю розчину пропіленгліколь-вода. Робота [11] не дозволяє зробити однозначний висновок про вплив наночастинок ZnO на теплоємність, оскільки саме частинки парафіну визначально впливають на зміну теплоємності водних розчинів пропіленгліколю.

Виконаний огляд показав, що на сьогодні в галузі досліджень теплофізичних властивостей нанофлюїдів превалюють роботи, присвячені вивченню теплопровідності та в'язкості [1, 2, 8]. Робіт, присвячених вивченню теплоємності нанофлюїдів на основі водного розчину пропіленгліколю досить мало, а наявніносять суперечливий характер [2, 5, 7, 10, 11]. Експериментальне дослідження калоричних властивостей нанотеплоносіїв на основі пропіленгліколю дозволить оцінити вплив наночастинок на теплоємність та виявити основний тренд в концентраційній залежності теплоємності нанофлюїдів. А дослідження параметрів фазових переходів в теплоносіях на основі пропіленгліколю дозволить обґрунтувати доцільність введення у їх склад наночастинок для створення нових речовин з фазовими перетвореннями для акумуляторів холоду.

3. Мета і завдання дослідження

Метою даної роботи є експериментальне дослідження калоричних властивостей нанофлюїдів на основі водних розчинів пропіленгліколю, перспективних як теплоносії для різних застосувань.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- виконати експериментальне дослідження теплоємності пропіленгліколю, багатокомпонентних теплоносіїв та нанотеплоносіїв;
- виконати аналіз температурної залежності теплоємності пропіленгліколю та багатокомпонентного теплоносія на основі пропіленгліколю та визначити параметри фазових перетворень тверда фаза–рідина;
- дослідити вплив наночастинок Al_2O_3 на теплоємність рідкої фази пропіленгліколю та багатокомпонентного теплоносія на основі пропіленгліколю.

4. Методика експериментального дослідження калоричних властивостей пропіленгліколю, багатокомпонентних теплоносіїв та нанотеплоносіїв

4. 1. Об'єкти дослідження калоричних властивостей

Об'єктами дослідження були:

- пропіленгліколь (позначений як PG в тексті та на рисунках);
- пропіленгліколь із вмістом 1,05 мас. % наночастинок Al_2O_3 (позначений як PG+1,05 % Al_2O_3 в тексті та на рисунках);
- промисловий теплоносієв ХНТ-40 складу пропіленгліколь/вода (54,00/46,00 мас. %) з присадками (позначений як Coolant1 в тексті та на рисунках);
- нанотеплоносієв складу пропіленгліколь/вода/етанол/наночастинки Al_2O_3 (48,00/46,15/4,82/1,03 мас. %) (позначений як Coolant2+1.03 % Al_2O_3 в тексті та на рисунках);
- нанотеплоносієв складу пропіленгліколь/вода/етанол/наночастинки Al_2O_3 (47,56/45,67/4,76/2,01 мас. %) (позначений як Coolant2+2.01 % Al_2O_3 в тексті та на рисунках);

Додатково використовувалися отримані у роботі [5] данні з теплоємності теплоносія складу пропіленгліколь/вода/етанол (48,60/46,52/4,88 мас. %) (позначений як Coolant2 в тексті та на рисунках) для коректної інтерпретації отриманих у дослідженні ефектів.

Для створення об'єктів дослідження були використані:

- дистильована вода;
- пропіленгліколь (CAS# 57-55-6) з чистотою 99,5 мас. %;
- етанол (CAS# 64-17-5) з чистотою 96,3 % об. (вміст води був врахований при розрахунку складу теплоносія);
- наночастинки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CAS# 1344-28-1) з середнім розміром у порошку 10 ± 5 нм (за даними виробника Wenzhou Jingcheng Chemical Co).

Для приготування нанотеплоносіїв застосовували двоступеневий метод, згідно з яким наночастинки у вигляді порошку змішували з частиною базової рідини та піддавали диспергуванню (протягом 24 годин). Процес диспергування відбувався у бісерному млині (скляній колбі, наповненій кулями ZrO_2 діаметром 2 мм з вмістом приблизно 100 см^3 рідини з наночастинами). Крім того, через кожні 3–4 години нанофлюїд піддавали ультразвуковій обробці протягом 30 хв.

З цією метою була використана ультразвукова ванна Codison CD 4800 з частотою 42 кГц та потужністю 0,07 кВт. Отриманий нанофлюїд з високою концентрацією наночастинок розводили до необхідного складу перед тим, як помістити в калориметр експериментальної установки. Нанофлюїди готували без використання поверхнево-активних речовин, оскільки їх домішки можуть впливати на теплофізичні властивості досліджуваного об'єкта.

Концентрація компонентів у багатокомпонентних розчинах визначалася ваговим способом із застосуванням електронних аналітичних ваг AND GR-300 (невизначеність 0,5 мг).

Результати дослідження колоїдної стійкості нанофлюїдів пропіленгліколь/вода/етанол/наночастинки Al_2O_3 наведено в [5]. Аналогічні дослідження було виконано для нанофлюїду пропіленгліколь/наночастинки Al_2O_3 . Отримані дані [5] вказують на колоїдну стійкість досліджуваних зразків нанофлюїду. Цей результат важливий, оскільки показує, що досліджувані нанофлюїди можуть використовуватися в промислових теплообмінниках з примусовою циркуляцією нанотеплоносія без зміни його дисперсного складу з часом.

4. 2. Методика експерименту

Вимірювання двофазної ізохорної теплоємності для усіх об'єктів дослідження проводили методом монотонного нагріву. Схема адіабатного низькотемпературного калориметра та деталі проведення експериментального дослідження наведено у роботі Железного та ін. [15]. Методика обробки експериментальних даних наведена в [9].

5. Експериментальне дослідження калоричних властивостей пропіленгліколю, багатокомпонентних теплоносіїв та нанотеплоносіїв

5. 1. Результати експериментального дослідження

Температурні залежності ефективної (з урахуванням структурних фазових переходів) теплоємності досліджуваних зразків пропіленгліколю і теплоносія ХНТ-40 наведені на рис. 1, 2. При отриманні цих залежностей темп зміни температури не перевищував $0,15 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$. Інтервал температур, який охоплює область фазового переходу тверді фаза – рідина, було обрано з погляду на перспективність застосування об'єктів дослідження у якості речовин для акумуляторів холоду з фазовими перетвореннями. Саме інформація з параметрів фазових переходів є необхідною для обґрунтування доцільності застосування розглянутих речовин у таких системах.

Експериментальні дані з ізобарної теплоємності пропіленгліколю (рис. 1) апроксимовано рівняннями:

– кристалічна фаза в інтервалі температур 132,43...149,22 К (ділянка а–1)

$$c_p = 372.04 + 3.933 \cdot T; \quad (1)$$

– структурований стан в інтервалі температур 175,37...198,38 К (ділянка 3–4)

$$c_p = 1725.6 + 1.237 \cdot T; \quad (2)$$

– рідка фаза в інтервалі температур 198,38...325,1 К (ділянка 4–b)

$$c_p = 1555.1 + 0.0106 \cdot T^2, \quad (3)$$

де c_p – теплоємність об'єктів дослідження, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; T – температура, К.

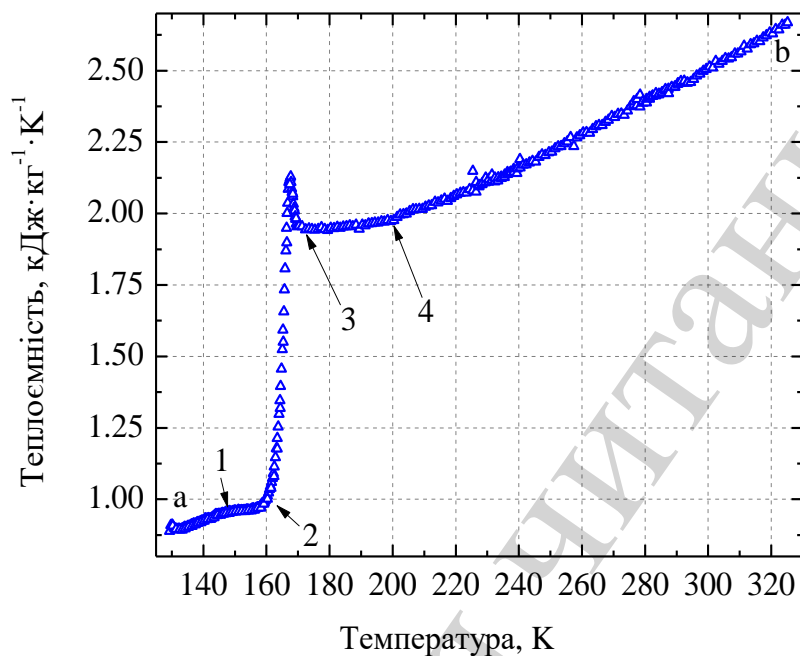


Рис. 1. Температурна залежність ефективної теплоємності пропіленгліколю (пояснення літерних та цифрових позначень наведено у тексті)

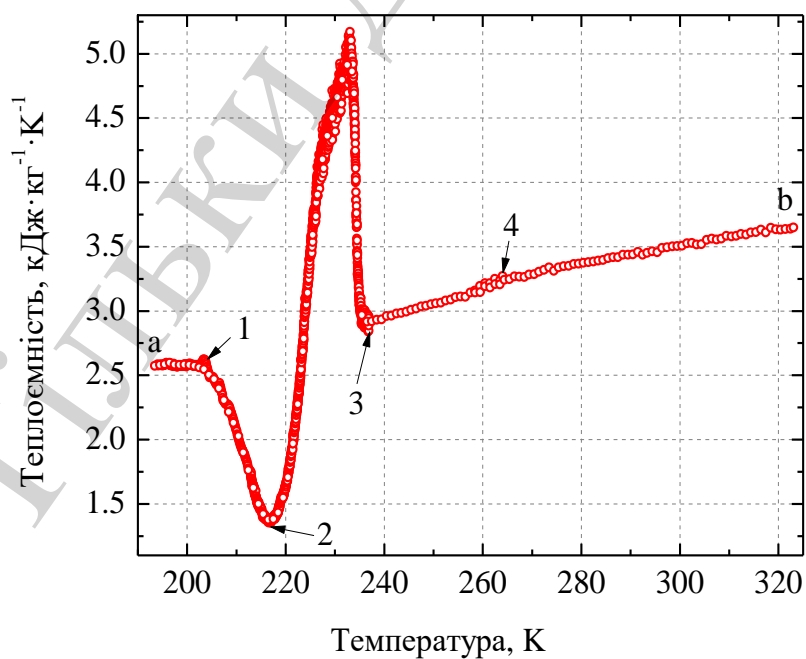


Рис. 2. Температурна залежність ефективної теплоємності теплоносія ХНТ-40 (пояснення літерних та цифрових позначень наведено у тексті)

Експериментальні дані з ізобарної теплоємності теплоносія ХНТ-40 (рис. 2) апроксимовано рівняннями:

– метастабільна фаза в інтервалі температур 193,46...202,44 К (ділянка а–1)

$$c_p = 2505.8 + 0.365 \cdot T; \quad (4)$$

– структурований стан в інтервалі температур 236,49...265,42 К (ділянка 3–4)

$$c_p = 49.911 + 12.05 \cdot T; \quad (5)$$

– рідка фаза в інтервалі температур 265,42...323,0 К (ділянка 4–b)

$$c_p = \left(67.533 - \frac{7.444 \cdot 10^5}{T^2} \right)^2, \quad (6)$$

де c_p – теплоємність об'єктів дослідження, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; T – температура, К.

Відносні відхилення (рівняння (7)) отриманих експериментальних даних від розрахованих за апроксимаційними рівняннями (1)–(6), наведено на рис. 3.

$$dev = 100 \cdot \left(\frac{c_p^{fit} - c_p^{exp}}{c_p^{exp}} \right), \quad (7)$$

де c_p^{fit} та c_p^{exp} – значення теплоємності об'єктів дослідження, розраховані за апроксимаційним рівнянням та отримані в експерименті, відповідно; Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

Вивчення теплоємності об'єктів дослідження з домішками наночастинок було виконано у інтервалі температур, який відповідає області їх застосування як теплоносіїв (тільки в рідкій фазі). Результати вивчення впливу наночастинок Al₂O₃ на теплоємність рідкої фази пропіленгліколю і розчинів пропіленгліколь/вода/етанол демонструють рис. 4, 5. Додатково на рис. 4, 5 нанесені результати розрахунку величини теплоємності за апроксимаційними рівняннями:

– PG+1.05 % Al₂O₃

$$c_p = 1567.2 + 0.0101 \cdot T^2; \quad (8)$$

– Coolant2+1.03 % Al₂O₃

$$c_p = \left(66.334 - \frac{7.11 \cdot 10^5}{T^2} \right)^2; \quad (9)$$

– Coolant2+2.01 % Al₂O₃

$$c_p = \left(65.724 - \frac{7.003 \cdot 10^5}{T^2} \right)^2, \quad (10)$$

де c_p – теплоємність об'єктів дослідження, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; T – температура, К.

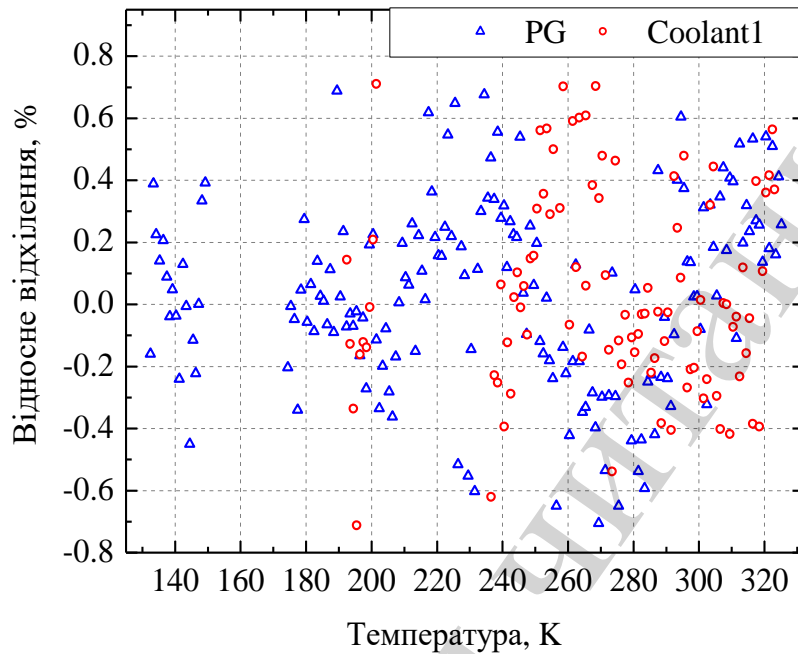


Рис. 3. Відносні відхилення (рівняння (7)) експериментальних даних з теплоємності пропіленгліколю і теплоносія ХНТ-40 від розрахованих за рівняннями (1)–(6)

Крім того, на рис. 5 наведено температурна залежність теплоємності для теплоносія Coolant2, який є базовою рідиною для нанофлюїдів Coolant2+1.03 % Al_2O_3 та Coolant2+2.01 % Al_2O_3 .

Відносні відхилення (рівняння (7)) отриманих експериментальних даних від розрахованих за апроксимаційними рівняннями (8) – (10), наведено на рис. 6.

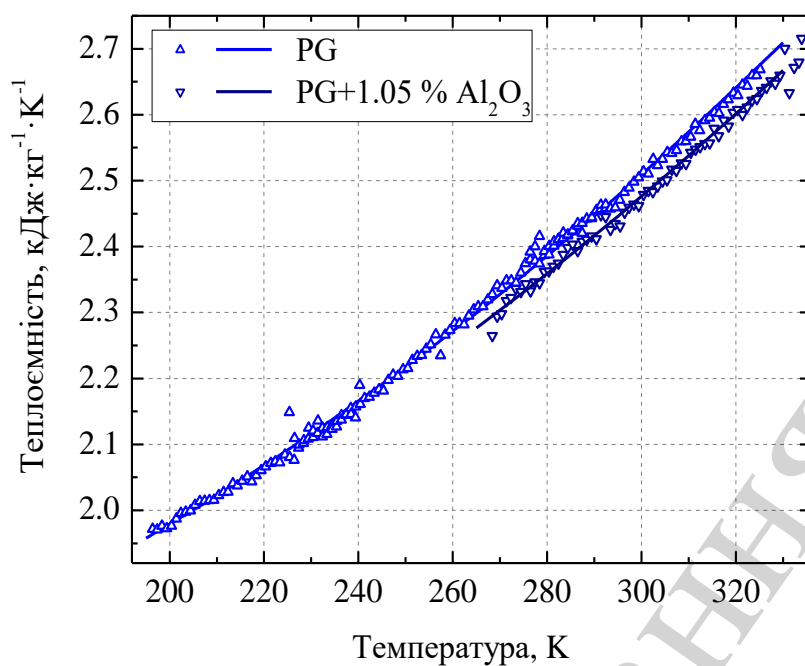


Рис. 4. Температурна залежність теплоємності PG+1.05 % Al_2O_3 у порівнянні з чистим PG

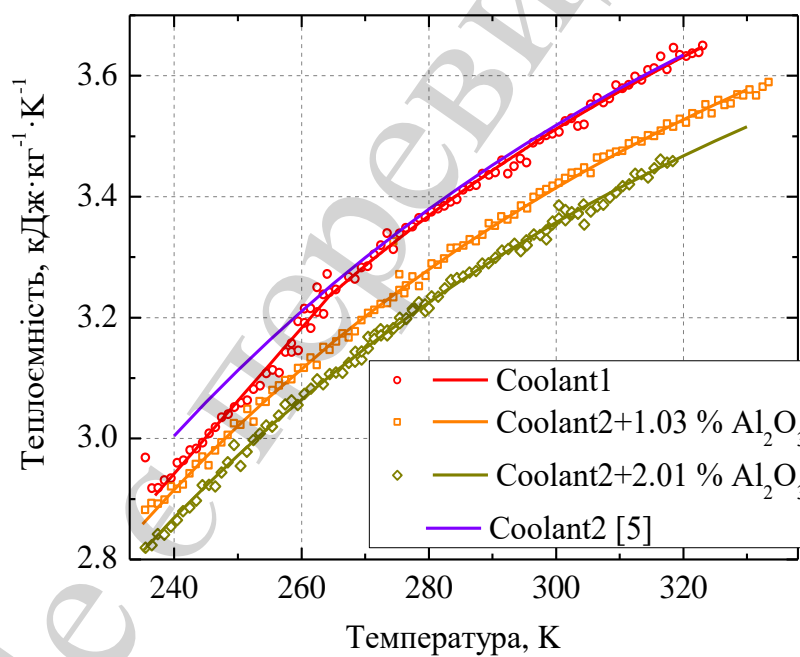


Рис. 5. Температурна залежність теплоємності Coolant2+1.03 % Al_2O_3 та Coolant2+2.01 % Al_2O_3 у порівнянні з теплоносіями без домішок наночастинок Al_2O_3

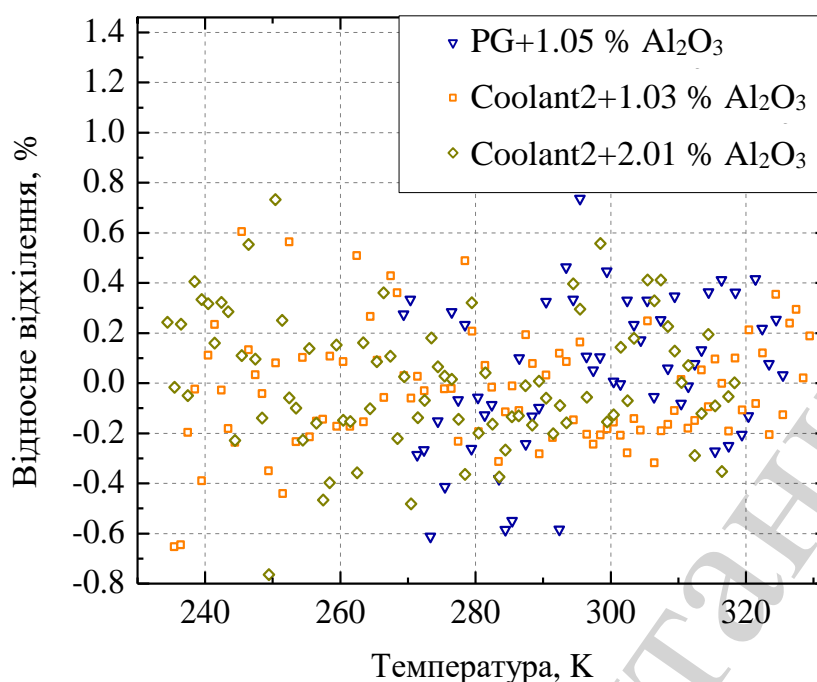


Рис. 6. Відносні відхилення отриманих експериментальних даних з теплоємності нанофлюїдів PG+1.05 % Al_2O_3 , Coolant2+1.03 % Al_2O_3 та Coolant2+2.01 % Al_2O_3 від розрахованих за рівняннями (8)–(10)

Рівняння (8)–(10) адекватно описують отримані експериментальні дані з теплоємності досліджуваних нанофлюїдів – рис. 6.

5. 2. Оцінка невизначеності

Аналіз невизначеності проводився відповідно до рекомендацій щодо оцінки та вираження невизначеності [16]. Були враховані обидва компонента невизначеності: типу А "випадкова" та типу В "систематична". Розширена невизначеність була оцінена з коефіцієнтом охоплення $k=2$ при рівні довіри 0,95 %.

Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність отриманих експериментальних даних становить: для PG – 20,7 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ (0,78 %), для Coolant1 – 19,5 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ (0,65 %), для PG+1.05 % Al_2O_3 – 19,4 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ (0,71 %), для Coolant2+1.03 % Al_2O_3 – 15,4 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ (0,52 %), для Coolant2+2.01 % Al_2O_3 – 17,6 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ (0,51 %).

6. Аналіз температурної залежності теплоємності пропіленгліколю та теплоносія на основі пропіленгліколю

Аналізуючи наведену на рис. 1, 2 інформацію, можна зробити такі висновки.

Лінії фазових переходів пропіленгліколю і теплоносія ХНТ-40 складні, істотно відрізняються між собою за параметрами і складаються з декількох ділянок.

На температурній залежності ефективної теплоємності пропіленгліколю можна виділити такі ділянки (рис. 1).

Ділянка (а–1) – нагрів зразка в кристалічному стані від температури 132,43 К до 149,22 К (теплоємність збільшується);

Ділянка (1–2) – в інтервалі температур від 149,22 до 156,25 К починається руйнування кристалічної фази з незначним виділенням енергії на реалізацію розмитого фазового переходу, при цьому зразок залишається ще в твердій фазі (теплоємність збільшується, але з меншою швидкістю, ніж на ділянці (а–1));

Ділянка (2–3) – в інтервалі температур від 156,25 до 175,37 К відбувається плавлення зразка (значення ефективної теплоємності істотно збільшується). При цьому зразок переходить в рідку фазу з високим ступенем залишкової структуризації пропіленгліколю. Аналіз отриманих даних показує, що теплота цього фазового переходу становить 37, Дж·г⁻¹.

Ділянка (3–4) – в інтервалі температур від 175,37 К до 198,38 К спостерігається поступове руйнування структурованої фази пропіленгліколю з виділенням певної кількості теплоти при нагріванні зразка.

Ділянка (4–b) – нагрів рідкої фази зразка.

На температурній залежності ефективної теплоємності теплоносія ХНТ-40 можна виділити такі ділянки (рис. 2).

Ділянка (а–1) – від температури 193,46 К до 202,44 К – стан переохолодженої рідини.

Ділянка (1–2) – від температури 202,44 К до 216,78 К спостерігається кристалізація зразка ХНТ-40.

Ділянка (2–3) – від температури 216,78 К до 236,49 К – плавлення зразка теплоносія ХНТ-40. Аналіз отриманих даних показує, що теплота цього фазового переходу становить 77,97 Дж·г⁻¹. Це значення значно більше теплоти плавлення пропіленгліколю (майже в два рази).

На ділянці (3–4) – від температури 236,49 К до 265,42 К спостерігається подальше руйнування структури рідкої фази зразка. Однак слід звернути увагу на те, що якщо на ділянці 3–4 рис. 1 теплоємність залишалася практично незмінною з огляду на руйнування структури рідкої фази пропіленгліколю при збільшенні температури, то на ділянці 3–4 рис. 2, навпаки, знадобилося додаткове підведення енергії до досліджуваного зразка ХНТ-40 для руйнування його структури. Цей ефект, напевно, пов'язаний з присутністю в зразку води, яка сприяє утворенню структурно стійких флуктуацій густини в рідкій фазі, для руйнування яких потрібно додаткове підведення енергії.

Ділянка (4–b) – нагрів рідкої фази зразка.

З наведених на рис. 4, 5 даних випливає, що присутність в пропіленгліколі домішок води, а також етанолу, сприяє значному збільшенню теплоємності пропіленгліколю. При цьому увігнутий характер температурної залежності теплоємності, що зазвичай спостерігається для нормальних речовин, змінився на опуклу залежність. Цей ефект пов'язаний з посиленням асоціації молекул в об'єктах дослідження через вплив домішок сильно полярних речовин (дипольний момент молекул води – 1,80 Д, етанолу – 1,70 Д, пропіленгліколю – 3,63 Д [17]). Наявність сильних водневих зв'язків у водних розчинах сприяє більшій асоціації молекул в них, у порівнянні з чистим пропіленгліколем. У міру збільшення температури частина енергії, що підводиться до розчинів пропіленгліколь/вода та пропіленгліколь/вода/етанол, йде на руйнування асоційованих комплексів (дімерів,

тримерів і т. д.). При цьому опуклість температурної залежності теплоємності досліджуваних зразків зменшується.

7. Аналіз впливу наночастинок Al_2O_3 на теплоємність рідкої фази пропіленгліколю та теплоносія на основі пропіленгліколю

З аналізу рис. 4, 5 можна зробити висновок, що домішки наночастинок Al_2O_3 як в пропіленгліколі, так і розчинах пропіленгліколь/вода/етанол, сприяють зменшенню теплоємності рідини.

Для оцінки впливу домішок Al_2O_3 на теплоємність теплоносія пропіленгліколь/вода/етанол була побудована концентраційна залежність при різних температурах – рис. 7. При цьому додатково були використані попередньо отримані авторами дані з теплоємності таких систем в інтервалі температур 265...325 K [5]:

– теплоносій пропіленгліколь/вода/етанол (48,60/46,52/4,88 мас. %) (Coolant2);

– нанотеплоносій пропіленгліколь/вода/етанол/ наночастинок Al_2O_3 (48,24/46,38/4,85/0,53 мас. %).

Теплоємність може бути розрахована за рівнянням (11) з використанням таких коефіцієнтів: $A=0,00010815$, $B=0,053257$ для теплоносія без наночастинок; $A=0,000096026$, $B=0,057539$ для теплоносія зі вмістом 0,53 мас. % наночастинок Al_2O_3 .

$$c_p = (A + B / T)^{-1}, \quad (11)$$

де c_p – теплоємність об'єктів дослідження, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T – температура, K.

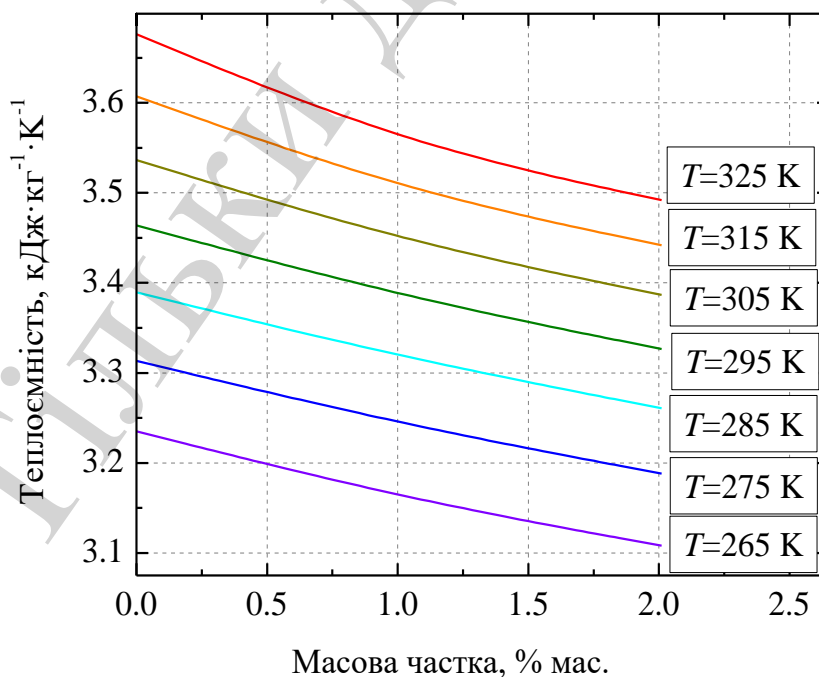


Рис. 7. Концентраційна залежність теплоємності нанотеплоносія пропіленгліколь/вода/етанол/ наночастинок Al_2O_3

З рис. 7 випливає, що зі збільшенням концентрації наночастинок теплоємність зменшується приблизно пропорційно зростанню концентрації наночастинок. Причому ефект зменшення теплоємності проявляється більше при високих температурах.

8. Обговорення результатів дослідження калоричних властивостей теплоносіїв та нанотеплоносіїв на основі пропіленгліколю

На основі проведення експериментального дослідження методом адіабатної калориметрії було отримано якісну інформацію про калоричні властивості технічно важливих теплоносіїв на основі водних розчинів пропіленгліколю з домішками наночастинок. Така інформація є вкрай важливою з двох боків:

- результати є цінними для проектування промислового теплообмінного обладнання в якому використовуються нанотеплоносії;
- результати можуть бути застосовані для прогнозування питомої теплоємності нанофлюїдів на основі пропіленгліколю з домішками наночастинок Al_2O_3 .

Для дослідження впливу наночастинок на теплоємність був обраний найбільш перспективний для застосовування на практиці інтервал концентрацій наночастинок Al_2O_3 – до 2 % мас. Але вміст пропіленгліколю в промислових теплоносіях може варіюватися у широкому інтервалі, що не розглядалося в роботі. Між тим, слід зазначити, що тренд впливу наночастинок на теплоємність буде близьким для теплоносіїв з різним вмістом пропіленгліколю. Але це припущення потребує подальшої перевірки. Додатково слід відзначити потребу в дослідженні впливу інших перспективних наночастинок (наприклад, TiO_2) на теплоємність теплоносіїв на основі пропіленгліколю.

В роботі не було досліджено вплив наночастинок на параметри фазових перетворень тверда фаза – рідина розглянутих об'єктів дослідження. Саме цей напрям досліджень потребує подальшого розвитку для оцінки перспектив застосуванням нанофлюїдів на основі водних розчинів пропіленгліколю в акумуляторах холоду.

9. Висновки

1. Виконано експериментальне дослідження теплоємності та параметрів фазових перетворень тверда фаза – рідина для пропіленгліколю та промислових теплоносіїв на основі водного розчину пропіленгліколю в інтервалах температур 132...325 К та 193...323 К, відповідно. Виконано експериментальне дослідження впливу наночастинок Al_2O_3 (при концентраціях до 2,01 мас. %) на теплоємність рідкої фази теплоносія пропіленгліколь/вода/етанол у інтервалі температур 235...338 К, а також наночастинок Al_2O_3 (при концентрації 1,03 мас. %) на теплоємність рідкої фази пропіленгліколю у інтервалі температур 268...335 К.

2. Теплота фазового перетворення тверда фаза – рідина для пропіленгліколю складає $37,85 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, для теплоносія пропіленгліколь/вода $77,97 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Показано, що при додаванні води до пропіленгліколю збільшується температура і теплота фазового переходу тверда фаза – рідина. Домішки води в пропіленгліколі впливають на здатність до утворення в розчинах асоціатів, які руйнуються зі збільшенням температури. З цієї причини температурна залежність теплоємності теплоносія пропіленгліколь/вода має опуклий вигляд.

3. Показано, що домішки наночастинок Al_2O_3 як в пропіленгліколі, так і розчинах пропіленгліколь/вода та пропіленгліколь/вода/етанол, сприяють зменшенню теплоємності рідини. Теплоємність зменшується приблизно пропорційно зростанню концентрації наночастинок. Причому ефект зменшення теплоємності проявляється більше при високих температурах (на 3,9 % при 265 К та на 5,0 % при 325 К для нанотеплоносія з концентрацією наночастинок Al_2O_3 2,01 мас. %).

Література

1. Gupta, M., Singh, V., Kumar, R., Said, Z. (2017). A review on thermophysical properties of nanofluids and heat transfer applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 638–670. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.073>
2. Sekrani, G., Poncet, S. (2018). Ethylene- and Propylene-Glycol Based Nanofluids: A Literature Review on Their Thermophysical Properties and Thermal Performances. *Applied Sciences*, 8 (11), 2311. doi: <https://doi.org/10.3390/app8112311>
3. Pérez-Tavernier, J., Vallejo, J. P., Cabaleiro, D., Fernández-Seara, J., Lugo, L. (2019). Heat transfer performance of a nano-enhanced propylene glycol: water mixture. *International Journal of Thermal Sciences*, 139, 413–423. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2019.02.012>
4. Manikandan, S., Rajan, K. S. (2016). Sand-propylene glycol-water nanofluids for improved solar energy collection. *Energy*, 113, 917–929. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.120>
5. Khliyeva, O., Ryabikin, S., Lukianov, N., Zhelezny, V. (2017). Experimental study of heat exchange and hydrodynamics at the laminar flow of nanocoolant based on propylene glycol and Al_2O_3 nanoparticles. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (8 (85)), 4–12. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.91780>
6. Nikulin, A., Moita, A. S., Moreira, A. L. N., Murshed, S. M. S., Huminic, A., Grosu, Y. et. al. (2019). Effect of Al_2O_3 nanoparticles on laminar, transient and turbulent flow of isopropyl alcohol. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 130, 1032–1044. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.10.114>
7. Riazi, H., Murphy, T., Webber, G. B., Atkin, R., Tehrani, S. S. M., Taylor, R. A. (2016). Specific heat control of nanofluids: A critical review. *International Journal of Thermal Sciences*, 107, 25–38. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2016.03.024>
8. Akilu, S., Baheta, A. T., Kadirgama, K., Padmanabhan, E., Sharma, K. V. (2019). Viscosity, electrical and thermal conductivities of ethylene and propylene glycol-based β -SiC nanofluids. *Journal of Molecular Liquids*, 284, 780–792. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.159>
9. Zhelezny, V., Khliyeva, O., Motovoy, I., Lukianov, N. (2019). An experimental investigation and modelling of the thermal and caloric properties of nanofluids isopropyl alcohol - Al_2O_3 nanoparticles. *Thermochimica Acta*, 678, 178296. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.05.011>

10. Satti, J. R., Das, D. K., Ray, D. (2016). Specific heat measurements of five different propylene glycol based nanofluids and development of a new correlation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 94, 343–353. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.11.065>
11. Chandran, M. N., Manikandan, S., Suganthi, K. S., Rajan, K. S. (2017). Novel hybrid nanofluid with tunable specific heat and thermal conductivity: Characterization and performance assessment for energy related applications. *Energy*, 140, 27–39. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.056>
12. Sahoo, R., Ghosh, P., Sarkar, J. (2017). Performance comparison of various coolants for louvered fin tube automotive radiator. *Thermal Science*, 21 (6 Part B), 2871–2881. doi: <https://doi.org/10.2298/tsci150219213s>
13. Дымент, О. Н., Казанский, К. С., Мирошников, А. М. (1976). Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия.
14. Khliyeva, O. Y., Nikulina, A. S., Polyuganich, M. P., Ryabikin, S. S., Zhelezny, V. P. (2016). Viscosity of ternary solutions composed of propylene glycol, ethanol and water. *Refrigeration Engineering and Technology*, 52 (3), 29–35. doi: <https://doi.org/10.15673/ret.v52i3.120>
15. Zhelezny, V., Motovoy, I., Khliyeva, O., Lukianov, N. (2019). An influence of Al₂O₃ nanoparticles on the caloric properties and parameters of the phase transition of isopropyl alcohol in solid phase. *Thermochimica Acta*, 671, 170–180. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.11.020>
16. Taylor, B. N., Kuyatt, C. E. (1994). Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results. NIST Technical Note 1297. doi: <https://doi.org/10.6028/nist.tn.1297>
17. VDI Heat Atlas (2010). Springer, 1586. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77877-6>